

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-061918

(43)Date of publication of application : 26.02.2004

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

(21)Application number : 2002-221043

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 30.07.2002

(72)Inventor : NAKATANI HIROSHI

(54) TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toner of superior printing characteristics which is superior in toner characteristics, especially in fluidity, without fogging or non-transfer in midsection.

SOLUTION: The toner comprises colored particles and external additives which contain calcium phosphate, whose volume mean diameter is 0.2-5 μm .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-61918

(P2004-61918A)

(43) 公開日 平成16年2月26日(2004. 2. 26)

(51) Int. Cl. ⁷

G03G 9/08

F I

G03G 9/08 374

G03G 9/08 375

テーマコード (参考)

2H005

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2002-221043 (P2002-221043)

(22) 出願日 平成14年7月30日(2002. 7. 30)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(74) 代理人 100104684

弁理士 関根 武

(74) 代理人 100107939

弁理士 大島 由美子

(74) 代理人 100100413

弁理士 渡部 温

(72) 発明者 中谷 浩

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日

本ゼオン株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA08 CB12 CB13 EA05 EA10

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【要約】

【課題】 トナー特性、特に流動性に優れるとともに、カブリ、転写中抜けのない、印字特性に優れるトナーを提供すること。

【解決手段】 本発明のトナーは、着色粒子と外添剤とからなり、外添剤は、体積平均粒径が0.2～5 μ mのリン酸カルシウムを含有する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

着色粒子と外添剤とからなるトナーであって、
該外添剤が、体積平均粒径が $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$ のリン酸カルシウムを含有することを特徴とするトナー。

【請求項 2】

小粒径側から起算したリン酸カルシウムの体積累計が 10% に該当する粒径を D_{v10} とし、同じく 50% に該当する粒径を D_{v50} とした場合、 D_{v50}/D_{v10} が 1 ～ 3 の範囲であるリン酸カルシウムを用いる、請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】

リン酸カルシウムの疎水化度が 5 ～ 80% である、請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

【請求項 4】

外添剤が、体積平均粒径が $5 \sim 18 \text{ nm}$ であるシリカ微粒子を更に含有する、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 5】

外添剤が、体積平均粒径が $20 \sim 500 \text{ nm}$ であるシリカ微粒子を更に含有する、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、電子写真法、静電記録法等によって形成される静電潜像を現像するためのトナーに関する。更に詳細には、トナー特性を改良したトナーに関する。

【0002】

電子写真法とは、感光体に形成された静電荷像を、着色粒子と外添剤とからなる静電潜像現像剤用トナーを含有する静電潜像現像剤で現像し、必要に応じて紙等の記録材にトナー画像を転写した後、転写されたトナー画像を定着して複写物を得る方法である。トナーを用いて現像する方法又はトナー画像を定着する方法としては、従来より各種の方法が提案されており、それぞれの画像形成プロセスに適した方法が採用されている。

【0003】

一般に、形成されたトナー像は、必要に応じて紙等の転写材上に転写された後、加熱、加圧、溶剤蒸気等種々の方式により上記転写材上に定着される。当該装置に用いられるトナーとしては、小粒径で粒径分布が狭く、真球状のトナーがプリンターの高速化、カラー化に適するものとして提案されている（例えば、特許第 3175902 号公報等）。

【0004】

小粒径で球状のトナーは、流動性が良好で転写材への転写性に優れるという特性を有しているが、その反面、小粒径で球状のトナーは、感光体とクリーニングブレードとの間をすり抜けやすく、クリーニング不良が生じ易くなるという問題を有する。

このため、感光体に対するクリーニングブレードの接触圧力を大きくする、クリーニングブレードの材質を変更して感光体との摩擦を大きくする等の方法が検討されている。しかし、これらの方法では、クリーニングブレードが摩耗し易くなり、クリーニングブレードが感光体の回転方向に対向して配置された場合には、ブレードが捲れ易い等の問題があった。

【0005】

また、小粒径で球状のトナーは、感光体への付着力が大きく現像ブレードや感光体へのフィルミングが発生し易いという問題も有する。従って、トナーの流動性、研磨性を向上させることが、トナーのクリーニング性を向上させることと共に重要な課題であった。

これらの課題を解決するために、通常、外添剤と呼ばれる添加剤をトナー粒子表面に外添することが行われており、上記外添剤としては、一般的には無機微粒子が使用されている。この外添剤は、上述した課題を解決させるのみでなく、感光体を研磨して、感光体上に発生するフィルミングを抑制するという効果を有する。

10

20

30

40

50

【0006】

特開平8-227171号公報には、重量平均粒径1～9 μ mのトナー粒子と、平均粒径10～90nmの疎水化された無機微粒子と、異なる平均粒径を持つ2種のケイ素化合物微粒子を特定割合で含有する静電荷像現像用トナーが開示されている。また、特開平8-190221号公報には、トナー粒子と、少なくとも炭酸カルシウムを含む、モース硬さ3.5以上、体積平均粒径0.1～10 μ mの粉砕大理石のごとき研磨剤粒子と、シリカ系外添剤を含有するトナーが開示されている。

【0007】

特開平11-174734号公報には、平均一次粒子径が10nm～70nmの外部添加剤を含有する静電潜像現像剤用トナーが開示されている。また、特許第267468号公報には、分散安定剤としてリン酸カルシウムを用いた懸濁重合法により生成されたトナーを含有する静電荷像現像用現像剤が開示されている。

10

上記公報に開示されたトナーを用いることにより、ある程度はクリーニング性、流動性及び研磨性が向上し、カブリ、カスレ及びフィルミングをある程度は減少させることができるが、本発明者らが検討した結果、さらなるトナーの流動性と転写性の向上が望ましいことが分かった。従って、画像の高解像度化や画像形成の高速化にも対応可能な流動性と転写性に優れるトナーが待望されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、トナー特性、特に流動性に優れるとともに、カブリがなく、転写による画像の中抜けのない、良好な画像を得ることができるトナーを提供することにある。

20

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、体積平均粒径が特定の範囲にあるリン酸カルシウムを外添剤としてトナーに含有させることにより、上記目的を達成し得るという知見を得た。

本発明は上記知見に基づいてなされたものであり、着色粒子と外添剤とからなるトナーであって、該外添剤が、体積平均粒径が0.2～5 μ mのリン酸カルシウムを含有する、トナーを提供するものである。

上記トナーは、長期間に亘って耐久印刷を行っても、流動性が良好であり、カブリの発生がなく、転写による画像の中抜けのない、良好な画像を形成することができるものである。転写特性に優れたものである。

30

【0010】

本発明のトナーを構成する外添剤に含有されるリン酸カルシウムは、小粒径側から起算して、その体積累計が10%に該当する粒径をD_{v10}とし、同じく50%に該当する粒径をD_{v50}とした場合、D_{v50}とD_{v10}の比(D_{v50}/D_{v10})は1～3の範囲であることが好ましい。

本発明のトナーを構成する外添剤に含有されるリン酸カルシウムは、疎水化度が5～80%であることが好ましい。

本発明のトナーは、外添剤が、体積平均粒径が5～18nmであるシリカ微粒子を含有することが好ましい。

40

また、本発明のトナーは、外添剤が、体積平均粒径が20～500nmであるシリカ微粒子を含有することが好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のトナーについて説明する。

本発明のトナーは、着色粒子と外添剤とからなり、該外添剤が、体積平均粒径が0.2～5 μ mのリン酸カルシウムを含有するものである。

【0012】

本発明のトナーを構成する外添剤としてのリン酸カルシウムは、その体積平均粒径が0.

50

2～5 μmであるものが用いられる。リン酸カルシウムの体積平均粒径が0.2 μm以上であれば良好な流動性が得られ、一方、5 μmを超えると流動性が低下してカスレが発生したり、画像欠損を引き起こすので、本発明のトナーを構成する外添剤としてのリン酸カルシウムとしては、その体積平均粒径が0.2～5 μmのものが用いられる。

本発明に用いられるリン酸カルシウムは特に限定されることはないが、例えば化学式 $(\text{Ca})_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $3(\text{Ca})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 CaHPO_4 、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ 等で表わされる化合物を使用することができる。

【0013】

本発明のトナーを構成する外添剤に含有されるリン酸カルシウムは、その体積粒径分布において、小粒径側から起算して体積累計が10%に該当する粒径を D_{v10} とし、同じく50%に該当する粒径を D_{v50} とした場合、 D_{v50} と D_{v10} の比(D_{v50}/D_{v10})は、好ましくは1～3であり、更に好ましくは1.0～2.0である。 D_{v50}/D_{v10} が3より大きいと、白筋が発生する場合があるので、 D_{v10} と D_{v50} との関係は上記条件を満たすことが好ましい。なお、本発明において「 D_{v10} 」、「 D_{v50} 」と記す場合には、ここで定義したのと同様の意味を有するものとする。

リン酸カルシウムの粒径及び粒径分布の測定方法としては特に制限はないが、例えばリン酸カルシウムを水に分散させ、そのリン酸カルシウム分散液をレーザー式粒度分布測定器(日機装(株)製:商品名「マイクロトラックFRA」)等を用いて測定することができる。

【0014】

本発明のトナーを構成する外添剤に含有されるリン酸カルシウムとしては、疎水化度が5～80%のリン酸カルシウムを用いることが好ましい。リン酸カルシウムの疎水化度が5%未満であると高温高圧下の環境でカブリが生じる場合があり、一方、80%を超えるとクリーニング不良が発生する場合があるので、疎水化度が上記範囲内のリン酸カルシウムを用いることが好ましい。

なお、リン酸カルシウムの疎水化度はメタノール法等により測定することができる。

また、リン酸カルシウムの粒度分布は狭いことが好ましい。

【0015】

疎水化度が上記範囲にあるリン酸カルシウムとしては市販されているものもあるが、未処理のリン酸カルシウムをシランカップリング剤、シリコンオイル、脂肪酸や脂肪酸金属石鹸等の処理剤により疎水化処理することにより疎水化度を調整してもよい。疎水化処理の方法としては、リン酸カルシウムを高速で攪拌しながら、上記処理剤を滴下または噴霧する方法、上記処理剤を有機溶媒で溶解し、処理剤を含む有機溶媒を攪拌しながらリン酸カルシウムを添加する方法等が挙げられる。前者の場合、処理剤を有機溶媒等で希釈して用いてもよい。

なお、本発明のトナーを構成する外添剤に含有されるリン酸カルシウムとしては、市販のものを用いてもよく、例えば太平化学産業(株)製:第三リン酸カルシウム(別名:ヒドロキシアパタイト、リン酸三カルシウム)等を用いることができる。

【0016】

上記リン酸カルシウムの添加量は特に限定されるものではないが、着色粒子100重量部に対して、好ましくは0.05～5重量部であり、更に好ましくは0.1～3重量部である。着色粒子100重量部に対するリン酸カルシウムの添加量が0.05重量部未満であるとトナーのクリーニング性が良好にならない場合があり、一方5重量部を超えて添加してもトナーの流動性が低下しカスレが発生する場合があるので、リン酸カルシウムの添加量は上記範囲内とすることが好ましい。

【0017】

本発明においては、外添剤はリン酸カルシウムのみからなってもよいが、外添剤として上述したリン酸カルシウムの他に、従来からトナーに使用されている外添剤を含有してもよい。このような外添剤としては、無機微粒子と有機微粒子とが挙げられ、無機微粒子とし

10

20

30

40

50

ては、例えばシリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム等が挙げられる。上記外添剤の中でも、印刷時のカブリが少なくなるので、シリカを用いることが好ましい。

【0018】

用いられる上記無機微粒子の体積平均粒径については、特に制限はないが、好ましくは5～500nmであり、更に好ましくは5～300nmである。用いられる無機微粒子の体積平均粒径が5nmより小さいと低温低湿時に帯電上昇が起こり印字濃度が低下する場合があります、一方、500nmより大きいと流動性が低下してカスレ易くなる場合があるので、上記無機微粒子を添加する場合、その体積平均粒径が上記範囲内のものを用いることが好ましい。

10

無機微粒子としてシリカを用いる場合、その体積平均粒径が5～18nmのものを用いることが好ましく、体積平均粒径が5～18nmのシリカ、及び20～50nmのシリカを用いることが更に好ましい。体積平均粒径が5～18nmのシリカと、体積平均粒径が20～500nmのシリカの併用割合は、好ましくは5：95～80：20であり、更に好ましくは10：90～60：40である。

【0019】

無機微粒子の体積平均粒径は、例えば粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、その写真を画像処理解析装置（（株）ニレコ製：商品名「ルーゼックスIID」）を用いて測定することができる。また、上記無機微粒子としては、メタノール法にて測定される疎水化度が30～90%のものを用いることが好ましい。

20

無機微粒子を添加する場合、その添加量に特に制限はないが、着色粒子100重量部に対して、好ましくは0.1～5重量部であり、更に好ましくは0.5～4重量部である。着色粒子100重量部に対する、無機微粒子の添加量が、0.1重量部より少ないと、トナーの流動性が低下してカスレが発生する場合があります、一方、5重量部より多く添加すると、帯電が高くなりすぎてカブリが発生する場合がありますので、無機微粒子を添加する場合、その添加量は上記範囲内とすることが好ましい。

【0020】

有機微粒子としては、粒子同士のブロッキングを抑制するという観点から、ガラス転移温度又は融点が80～250℃の化合物が好ましく、90～200℃の化合物が更に好ましい。

30

有機微粒子としては、例えばメタクリル酸メチル重合体、スチレンーメタクリル酸メチル共重合体等が挙げられる。

【0021】

上記有機微粒子の体積平均粒径は特に限定されないが、好ましくは0.1～1μmであり、更に好ましくは0.1～0.8μmである。また、その球形度も特に限定されないが、好ましくは1.0～1.3であり、更に好ましくは1.0～1.2である。上記有機微粒子の体積平均粒径が0.1μmより小さいとトナーのフィルミングの発生を防止できない場合があります、一方、1μmより大きいとトナーの流動性が低下する場合がありますので、有機微粒子を用いる場合、体積平均粒径が上記範囲内のものを用いることが好ましい。また、上記有機微粒子の球形度が1.3より大きいとトナーの転写性が低下する場合がありますので、有機微粒子を用いる場合、球形度が上記範囲内のものを用いることが好ましい。

40

なお、本明細書において、球形度とは、粒子の絶対最大長を直径とした円の面積（Sc）を粒子の実質投影面積（Sr）で割った値（Sc/Sr）のことを意味し、以下のようにして測定することができる。

球形度は、着色粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、その写真を画像処理解析装置ルーゼックスIID（ニレコ社製）により、フレーム面積に対する粒子の面積率を最大2%、トータル処理数を100個の条件で測定し、得られた100個の着色粒子の球形度を平均して求められる。

【0022】

有機微粒子を添加する場合、その添加量に特に制限はないが、着色粒子100重量部に対

50

して、好ましくは0.05～1重量部であり、更に好ましくは0.1～0.5重量部である。有機微粒子の添加量が、着色粒子100重量部に対して0.05重量部より少ないと、トナーのフィルミングが起りやすくなる場合があり、一方、1重量部より多いとトナーの流動性が悪くなりカスレ易くなる場合があるので、上記有機微粒子を添加する場合、その添加量は上記範囲内とすることが好ましい。

本発明のトナーは、上述したように着色粒子と外添剤とからなり、着色粒子は、少なくとも結着樹脂、着色剤及び帯電制御剤を含有する粒子であり、その他、必要に応じて離型剤、磁性材料等を含有してもよい。

結着樹脂としては、例えばポリスチレン、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等の従来からトナーに広く用いられている樹脂が挙げられる。

10

【0023】

着色剤としては、カーボンブラック、チタンブラック、磁性粉、オイルブラック、チタンホワイトや、その他のあらゆる顔料及び／又は染料を用いることができる。黒色のカーボンブラックは、一次粒径が20～40nmであるものが好適に用いられる。粒径がこの範囲にあることにより、カーボンブラックをトナー中に均一に分散させることができ、カブリも少なくなるので好ましい。

【0024】

フルカラートナーを得る場合には、通常はイエロー着色剤、マゼンタ着色剤及びシアン着色剤が用いられる。

上記イエロー着色剤としては、例えばアゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が挙げられる。具体的にはC. I. ピグメントイエロー3、12、13、14、15、17、62、65、73、83、90、93、97、120、138、155、180、181、185、186等が挙げられる。

20

上記マゼンタ着色剤としては、例えばアゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が挙げられる。具体的にはC. I. ピグメントレッド48、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、149、163、170、184、185、187、202、206、207、209、251、C. I. ピグメントバイオレット19等が挙げられる。

上記シアン着色剤としては、例えば銅フタロシアニン化合物およびその誘導体、アントラキノン化合物等が挙げられる。具体的にはC. I. ピグメントブルー2、3、6、15、15:1、15:2、15:3、15:4、16、17、60等が挙げられる。

30

上記着色剤は、結着樹脂100重量部に対して、通常1～10重量部用いられる。

【0025】

上記帯電制御剤としては、従来からトナーに用いられている帯電制御剤を何ら制限なく用いることができる。このような帯電制御剤としては、例えばボントロンN01（オリエント化学工業（株）製）、ニグロシンベースEX（オリエント化学工業（株）製）、スピロブラックTRH（保土ヶ谷化学工業（株）製）、T-77（保土ヶ谷化学工業（株）製）、ボントロンS-34（オリエント化学工業（株）製）、ボントロンE-81（オリエント化学工業（株）製）、ボントロンE-84（オリエント化学工業（株）製）、COPY CHARGE NX（クラリアント社製）、COPY CHARGE NEG（クラリアント社製）等の帯電制御剤等が挙げられる。また、特開昭63-60458号公報、特開平3-175456号公報、特開平3-243954号公報、特開平11-15192号公報等の記載に準じた第4級アンモニウム（塩）基含有共重合体や、特開平1-217464号公報、特開平3-15858号公報等の記載に準じたスルホン酸（塩）基含有共重合体を合成して、帯電制御剤（以下、上記公報の記載に準じたスルホン酸（塩）基共重合体を「帯電制御樹脂」という。）として用いることもできる。

40

【0026】

帯電制御剤の中でも、帯電制御樹脂を用いることが好ましい。このような帯電制御樹脂は、結着樹脂との相溶性が高く、無色であり、高速におけるカラー連続印刷においても帯電性が安定したトナーを得ることができるので、本発明において好ましく用いられる。

50

帯電制御樹脂は、そのガラス転移温度が40～80℃のものを用いることが好ましく、45～75℃のものが更に好ましく、45～70℃のものが最も好ましい。帯電制御樹脂のガラス転移温度が40℃より低いとトナーの保存性が良好でなくなる場合があり、一方80℃よりも高いと定着性が低下する場合があるので、帯電制御樹脂のガラス転移温度は上記範囲内のものが好ましい。

帯電制御剤の使用量は、結着樹脂100重量部に対して、好ましくは0.01～20重量部であり、更に好ましくは0.1～10重量部である。

帯電制御剤（帯電制御樹脂を含む）は1種あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0027】

離型剤としては、例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレン等のポリオレフィンワックス類；キャンドリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、ホホバ等の植物系天然ワックス；パラフィン；マイクロクリスタリン、ペトロラクタム等の石油系ワックスおよびその変性ワックス；フィッシュアトロブシュワックス等の合成ワックス；ペンタエリスリトールテトラミリスレート、ペンタエリスリトールテトラパルミレート、ジペンタエリスリトールヘキサミリスレート等の多官能エステル化合物；等が挙げられる。

離型剤は1種あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0028】

離型剤の中でも、合成ワックス、ポリオレフィンワックス、石油系ワックス、多官能エステル化合物が好ましい。多官能エステル化合物の中でも、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク温度が好ましくは30～200℃、更に好ましくは40～160℃、最も好ましくは50～120℃の範囲にあるペンタエリスリトールエステルや、同吸熱ピーク温度が好ましくは50～80℃の範囲にあるジペンタエリスリトールエステル等の多価エステル化合物が、トナーとしての定着・剥離性バランスの面で特に好ましい。また、上記の中でも、分子量が1000以上で、25℃の温度でスチレン100重量部に対して5重量部以上が溶解し、かつ酸価が10mg/KOH以下のものは、定着温度の低下に顕著な効果を示すので、更に好ましい。なお、上記吸熱ピーク温度は、ASTM D3418-82によって測定された値である。離型剤は、結着樹脂100重量部に対し、好ましくは0.5～50重量部、更に好ましくは1～20重量部用いられる。

【0029】

本発明のトナーを構成する着色粒子には磁性材料を含有させてもよい。このような磁性材料としては、例えばマグネタイト、γ-酸化鉄、フェライト、鉄過剰型フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケル等の金属あるいはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、錫、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウム等の金属との合金およびその混合物等が挙げられる。

【0030】

本発明のトナーを構成する着色粒子としては、その球形度（ S_c/S_r ）が1.0～1.3であるものを用いることが好ましく、球形度が1.0～1.2であるものを用いることが更に好ましい。球形度が1.3を超える着色粒子を用いると、トナーの流動性が低下しカスレ易くなる場合があるので、球形度が上記範囲内にある着色粒子を用いることが好ましい。

また、着色粒子の体積平均粒径（ d_v ）は特に限定されないが、通常は3～12μm程度のものが好ましく、4～10μmのものが更に好ましい。また、体積平均粒径（ d_v ）と個数平均粒径（ d_p ）の比（ d_v/d_p ）は1.0～1.3の範囲のものが好ましく用いられる。

【0031】

本発明のトナーを構成する着色粒子は、粒子の内部（コア層）と外部（シェル層）に異な

10

20

30

40

50

る二つの重合体を組み合わせて得られる構造、所謂コアシェル構造（または、「カプセル構造」ともいう。）の粒子としてもよい。コアシェル構造粒子においては、内部（コア層）の低軟化点物質を、それよりも高い軟化点を有する物質で内包化することにより、トナーの定着温度の低温化と保存時の凝集防止効果とのバランスをとることができるので好ましい。

【0032】

着色粒子がコアシェル構造を有する粒子である場合、コア層の体積平均粒径は、 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましく、 $2 \sim 9 \mu\text{m}$ であることが更に好ましく、 $3 \sim 8 \mu\text{m}$ であることが最も好ましいが、上記範囲に限定されるものではない。また、体積平均粒径（ d_v ）と個数平均粒径（ d_p ）の比（ d_v / d_p ）についても特に限定されるものではないが、 1.7 以下であることが好ましく、 1.5 以下であることが更に好ましく、 1.3 以下であることが最も好ましい。

10

【0033】

また、コアシェル構造粒子のコア層とシェル層との重量比率についても特に制限はないが、通常は $80 / 20 \sim 99.9 / 0.1$ の範囲である。

シェル層の割合が上記割合より小さいとトナーの保存性が悪くなる場合があり、逆に上記割合より大きいとトナーの低温における定着が困難になる場合があるので、コアシェル構造粒子のコア層とシェル層との重量比率を上記範囲内とすることが好ましい。

【0034】

コアシェル構造粒子のシェル層の平均厚みは、好ましくは $0.001 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であり、更に好ましくは $0.003 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であり、最も好ましくは $0.005 \sim 0.2 \mu\text{m}$ である。シェル層の厚みが $1.0 \mu\text{m}$ よりも厚くなると定着性が低下し、 $0.001 \mu\text{m}$ より薄いとトナーの保存性が低下する場合があるので、シェル層の平均厚みを上記範囲内とすることが好ましい。なお、コアシェル構造の着色粒子を形成するコア層は、表面が全部シェル層で覆われている必要はなく、コア層の表面の一部がシェル層で覆われていればよい。

20

【0035】

コアシェル構造粒子のコア層の粒子径およびシェル層の厚みは、電子顕微鏡により観察できる場合には、その観察写真から無作為に粒子を選択し、その粒子の大きさおよびシェル厚みを直接測定することにより決定することができる。また、電子顕微鏡により観察することが困難な場合には、コア層の粒子径およびトナー製造時にシェルを形成するために用いた単量体の量から算定することができる。

30

【0036】

本発明のトナーを構成する着色粒子の製造方法については特に制限はなく、従来公知の製造方法によって製造することができる。製造方法としては、例えば（１）結着樹脂成分となる熱可塑性樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、離型剤等を溶融混合して均一に分散させて組成物とした後、該組成物を粉砕、分級することにより着色粒子を製造する方法、（２）

結着樹脂原料である重合性単量体中に着色剤、帯電制御剤、離型剤等を溶解あるいは懸濁させ、重合開始剤を添加した後、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に分散させ、所定の温度まで加熱して懸濁重合を開始し、重合終了後に濾過、洗浄、脱水及び乾燥することにより着色粒子を製造する方法、（３）乳化重合により得られた極性基を含有する結着樹脂の一次粒子を着色剤及び帯電制御剤を添加することにより凝集させ二次粒子とし、更に結着樹脂のガラス転移温度より高い温度で攪拌して会合させた粒子を、濾過、乾燥することにより着色粒子を製造する方法（特開昭63-186253号公報）、（４）親水性基含有樹脂を結着樹脂とし、それに着色剤等を添加して有機溶媒に溶解させた後、該樹脂を中和して転相し、その後乾燥することにより着色粒子を製造する方法等が挙げられる。上記の着色粒子の製造方法の中でも、高解像度の画質や印刷の高速化に対応可能なトナーを得る観点から（２）の懸濁重合法により着色粒子を製造するのが好ましく、この方法によれば、実質的に球状の着色粒子が得られる。

40

【0037】

50

上記の(2)の懸濁重合法により着色粒子を製造する方法について以下に説明する。

結着樹脂原料である重合性単量体としては、例えばモノビニル単量体等が挙げられ、共に用いられるものとして、架橋性単量体、架橋性重合体、マクロモノマー等が挙げられる。これらの重合体単量体が重合されて着色粒子中の結着樹脂成分となる。

上記モノビニル単量体としては、例えばスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体；(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボニル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリル酸誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のモノオレフィン単量体；等が挙げられる。

上記モノビニル単量体は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。上記モノビニル単量体のうち、芳香族ビニル単量体単独、芳香族ビニル単量体と(メタ)アクリル酸誘導体との併用等が好適に用いられる。

【0038】

上記モノビニル単量体と共に、架橋性単量体及び架橋性重合体を用いると、トナーのホットオフセットが有効に改善されるので、モノビニル単量体と共に架橋性単量体及び架橋性重合体を用いることが好ましい。上記架橋性単量体は、2個以上のビニル基を含有する単量体であり、例えばジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、及びこれらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等のジエチレン性不飽和カルボン酸エステル；N,N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル等のビニル基を2個含有する化合物、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルやトリメチロールプロパントリアクリレート等のビニル基を3個以上含有する化合物等が挙げられる。架橋性重合体とは、重合体中に2個以上のビニル基を含有する重合体のことであり、例えば分子内に2個以上の水酸基を含有するポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリエチレングリコール等の重合体と、アクリル酸やメタクリル酸等の不飽和カルボン酸単量体を縮合反応することにより得られるエステルが挙げられる。これらの架橋性単量体及び架橋性重合体はそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。架橋性単量体及び架橋性重合体の使用量は、上記モノビニル単量体100重量部に対し、好ましくは10重量部以下であり、更に好ましくは0.1~2重量部である。

【0039】

また、モノビニル単量体と共に、マクロモノマーを用いると、トナーの高温における保存性と低温における定着性とのバランスが良好になるので好ましい。マクロモノマーとは、分子鎖の末端に重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を含有するモノマーを意味する。このようなマクロモノマーとしては、アクリロイル基、メタクリロイル基を有するものが挙げられ、共重合のし易さの観点からメタクリロイル基を含有するマクロモノマーを用いることが好ましい。マクロモノマーとしては、数平均分子量が1,000~30,000程度のオリゴマー又はポリマーが好ましく用いられる。数平均分子量が1,000未満のものをを用いると重合体粒子の表面部分が柔らかくなり、トナーの保存性が低下する場合があります。一方、数平均分子量が30,000を超えるものをを用いると、マクロモノマーの溶解性が悪くなり、定着性および保存性が低下する場合があります。

【0040】

マクロモノマーとしては、前記モノビニル単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度よりも、高いガラス転移温度を有する重合体を与えるものをを用いることが好ましい。本発明のトナーを構成する着色粒子を製造するために用いられるマクロモノマーの具体例としては、スチレン、スチレン誘導体、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を単独でまたは2種以上を重合して得られる重合体、ポリシロキサン骨格を有するマクロモノマー等が挙げられる。上記の中でも、親水性のもの、特にメタクリル酸エステル又はアクリル酸エステルを単独でまたはこれらを組み

合わせて重合することにより得られる重合体が好ましく用いられる。

【0041】

マクロモノマーを用いる場合、その使用量は、モノビニル単量体100重量部に対し、好ましくは0.01～10重量部であり、更に好ましくは0.03～5重量部であり、最も好ましくは0.05～1重量部である。マクロモノマーの使用量が0.01重量部未満であるとトナーの保存性が悪くなる場合があり、一方、マクロモノマーの使用量が10重量部を超えると、定着性が低下する場合があるので、マクロモノマーを用いる場合、その使用量は上記範囲内とすることが好ましい。

【0042】

上記分散安定剤としては、例えば硫酸バリウム、硫酸カリウム等の硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩；リン酸カルシウム等のリン酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等の水溶性高分子；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。上記分散安定剤は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

上記分散安定剤の中でも、硫酸塩、炭酸塩、金属酸化物及び金属水酸化物が好ましく用いられ、特に難水溶性の金属水酸化物のコロイドを含有する分散安定剤は、重合体粒子の粒径分布を狭くすることができると共に、分散安定剤の洗浄後の残存性が少なく、画像を鮮明に再現することができるので好ましい。

20

【0043】

上記難水溶性の金属水酸化物のコロイドは、その個数粒径分布において、小粒径側から起算した個数累計が50%である粒径(Dp50)が0.5μm以下で、上記と同様に小粒径側から起算した個数累計が90%である粒径(Dp90)が1μm以下であることが好ましい。コロイドの粒径が大きくなると重合の安定性が崩れるとともにトナーの安定性が低下する場合がある。

【0044】

上記分散安定剤は、重合性単量体100重量部に対し、0.1～20重量部の割合で用いることが好ましい。重合性単量体100重量部に対する、分散安定剤の割合が0.1重量部未満であると、十分な重合安定性を得ることが困難となり、重合凝集物が生成し易くなる場合があり、一方、20重量部を超えて用いると、重合後のトナー粒径が細くなり過ぎ、実用的でなくなる場合があるので、分散安定剤の使用量は上記範囲内とすることが好ましい。

30

【0045】

上記重合開始剤としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス(2-メチルーN-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシピバレート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-tert-ブチルパーオキシフタレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシイソブチレート等の過酸化物類等が挙げられる。また、上記重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を用いてもよい。

40

【0046】

上記重合開始剤の中でも、用いられる重合性単量体に可溶な油溶性の重合開始剤を用いることが好ましく、必要に応じて水溶性の重合開始剤を併用することもできる。上記重合開始剤の使用量は、重合性単量体100重量部に対して、好ましくは0.1～20重量部で

50

あり、更に好ましくは0.3～15重量部であり、最も好ましくは0.5～10重量部である。

上記重合開始剤は、重合性単量体組成物中に予め添加してもよいが、懸濁重合の場合は造粒工程終了後の懸濁液、乳化重合の場合は乳化工程終了後の乳化液に直接添加してもよい。

【0047】

また、重合に際しては、反応系に分子量調整剤を添加することが好ましい。該分子量調整剤としては、例えばt-ブチルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、2,2,4,6,6-ペンタメチルヘプタン-4-チオール等のメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；等が挙げられる。上記分子量調整剤は、重合開始前または重合途中に添加することができる。上記分子量調整剤の使用量は、重合性単量体100重量部に対して、好ましくは0.01～10重量部であり、更に好ましくは0.1～5重量部である。

【0048】

上述した、好ましい着色粒子である、コアシェル型の着色粒子（以下「コアシェル型トナー」と称することもある）を製造する方法としては特に制限はなく、従来公知の方法によって製造することができ、例えばスプレイドライ法、界面反応法、in situ重合法、相分離法等の方法が挙げられ、粉碎法、重合法、会合法又は転相乳化法により得られた粒子をコア層の粒子とし、該コア層の粒子にシェル層を被覆することによりコアシェル型トナーを得ることができる。本発明においては、in situ重合法や相分離法が製造効率の観点から好ましい。

【0049】

以下、in situ重合法によるコアシェル型トナーの製造方法について説明する。コア層の粒子が分散している水系分散媒体中に、シェルを形成するための重合性単量体（シェル用重合性単量体）と重合開始剤とを添加し、重合することによりコアシェル型トナーを得ることができる。

シェルを形成するための具体的な方法としては、コア層の粒子を得るために行った重合反応の反応系にシェル用重合性単量体を添加して継続的に重合する方法や、別の反応系で得られたコア層の粒子を仕込み、これにシェル用重合性単量体を添加して段階的に重合する方法等が挙げられる。

シェル用重合性単量体は反応系中に一括して添加してもよく、またはプランジャポンプ等のポンプを使用して連続的または断続的に添加してもよい。

【0050】

上記シェル用重合性単量体としては、ガラス転移温度が80℃を超える重合体を形成する単量体、例えばスチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレート等を、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0051】

シェル用重合性単量体を添加する際に、水溶性のラジカル開始剤を添加すると、コアシェル型トナーを得やすくなるので好ましい。シェル用重合性単量体の添加の際に水溶性ラジカル開始剤を添加すると、シェル用重合性単量体が移行したコア粒子の外表面近傍に水溶性ラジカル開始剤が進入し、コア粒子表面に重合体（シェル）を形成しやすくなると考えられる。

【0052】

上記水溶性ラジカル開始剤としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；2,2'-アゾビス（2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）プロピオンアミド、2,2'-アゾビス（2-メチル-N-（1,1-ビス（ヒドロキシメチル）エチル）プロピオンアミド）等のアゾ系開始剤等が挙げられる。水溶性ラジカル開始剤の使用量は、シェル用単量体100重量部に対して、好ましくは1～50重量部であり、更に好ましくは2～20重量部である。

【0053】

10

20

30

40

50

懸濁重合の際の温度は、好ましくは40℃以上であり、更に好ましくは50～90℃である。また、反応時間は好ましくは1～20時間であり、更に好ましくは2～10時間である。重合終了後に、常法に従い、濾過、洗浄、脱水及び乾燥の操作を、必要に応じて数回繰り返すことにより着色粒子を得る。

【0054】

本発明のトナーは、上述した着色粒子と外添剤が混在しており、リン酸カルシウム等の外添剤が着色粒子に付着している。また、外添剤の一部は着色粒子に埋設されていてもよい。本発明のトナーは、着色粒子及びリン酸カルシウム、また必要に応じてその他の微粒子をヘンシェルミキサー等の高速攪拌機を用いて混合することにより得られる。

【0055】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。なお、本発明の範囲は、かかる実施例に限定されないことはいうまでもない。なお、以下の実施例において、部および％は、特に断りのない限り重量部又は重量％を表す。

【0056】

本実施例におけるトナーの評価方法について以下に説明する。

【評価方法】

（1）着色粒子の平均粒径及び粒径分布

着色粒子の体積平均粒径（ d_v ）及び粒径分布、すなわち体積平均粒径と個数平均粒径（ d_p ）との比（ d_v/d_p ）は、マルチサイザー（ベックマン・コールター社製）により測定した。マルチサイザーによる体積平均粒径及び粒径分布の測定は、アパーチャー径：100μm、媒体：イソトンII、濃度：10％、測定粒子個数：100,000個の条件により実施した。

【0057】

（2）ブローオフ帯電量

100cm³のボールミルポットにキャリア（パウダーテック社製TEFV-150/250）57.0gとトナー3.0gを投入した。その後、30分間攪拌し、150rpmで回転させて摩擦帯電させ、ブローオフ帯電量測定装置TB-200（東芝ケミカル社製）を使用して、窒素圧1kg/cmでブローオフし、単位重量当たりの帯電量を測定した。

【0058】

（3）トナーの流動性

目開きが、それぞれ150μm、75μm及び45μmの3種の篩を、この順に上から重ね、一番上に配置された篩の上に、試料（トナー）4gを精秤して載せた。次いで、重ねた3種の篩を、粉体測定機（細川ミクロン社製：商品名「Powder Tester」）を用いて、振動強度4の条件で15秒間振動させてから、各篩の上に残留したトナーの質量を測定する。各測定値を以下の算出式に挿入し、流動性の値とする。1試料について3度測定を行い、その平均値を求めた。

算出式：

$$a = (\text{目開き } 150 \mu\text{m の篩の上に残留したトナーの質量 (g)}) / 4 \text{ (g)} \times 100 \quad 40$$

$$b = (\text{目開き } 75 \mu\text{m の篩の上に残留したトナーの質量 (g)}) / 4 \text{ (g)} \times 100 \times 0.6$$

$$c = (\text{目開き } 45 \mu\text{m の篩の上に残留したトナーの質量 (g)}) / 4 \text{ (g)} \times 100 \times 0.2$$

$$\text{流動性 (\%)} = 100 - (a + b + c)$$

【0059】

（4）環境印字特性

現像装置として、市販の非磁性一成分現像方式のプリンター（3010c、沖データ社製）を用い、この現像装置に試料（トナー）を充填し、3種類の環境下で印字を行った。すなわち▲1▼温度35℃、湿度80％の（H/H）環境下、▲2▼温度10℃、湿度20 50

%の（L／L）環境下及び▲3▼温度23℃、湿度50％の（N／N）環境下にて印字を行い、非画像部のカブリを目視にて観察し、下記評価基準に従って評価を行った。

○：画像が優れている。

△：画像がやや悪い。

×：画像が著しく悪い。

【0060】

（5）転写中抜け

（4）の現像装置に試料（トナー）を充填し、ソリッドパターン印字を行い、転写した画像上に中抜けが有るか否かを目視にて観察し、下記評価基準に従って評価を行った。

○：中抜けの発生が無い。

△：中抜けの発生がわずかに観察されるが、実用上問題のない程度である。

×：中抜けが発生し、実用上問題のある程度である。

【0061】

実施例1

スチレン83部、アクリル酸n-ブチル17部、カーボンブラック（商品名「#25B」、三菱化学（株）製、一次粒径；40nm）6部、帯電制御樹脂としてスチレン／アクリル酸2-エチルヘキシル／2-アクリロイルアミノ-2-メチルー1-プロパンスルホン酸共重合体（商品名「FCA-1001-NS」、藤倉化成（株）製）1部、ジビニルベンゼン0.6部、t-ドデシルメルカプタン1部、及びジペンタエリスリトールヘキサリスレート10部を室温下にてビーズミルにより分散させ、コア用重合性単量体組成物を得た。

【0062】

上記とは別途に、イオン交換水250部に塩化マグネシウム10.2部を溶解した塩化マグネシウム水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム6.2部を溶解した水酸化ナトリウム水溶液を攪拌しつつ徐々に添加し、水酸化マグネシウムコロイド分散液を調製した。得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液中のコロイドの粒径分布をSALD粒径分布測定機（（株）島津製作所製）を用いて測定したところ、粒径は、Dp50（個数粒径分布の50％累積値）が0.35μmであり、Dp90（個数粒径分布の90％累積値）が0.62μmであった。

一方、メチルメタクリレート2部及び水65部を混合し、超音波乳化機により微分散化処理を行い、シェル用重合性単量体の水分散液を得た。シェル用重合性単量体の液滴の粒径は、Dp90（個数粒径分布の90％累積値）が1.6μmであった。

【0063】

上述のようにして得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液（コロイド量：4.0部）に、コア用重合性単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌を行った。液滴が安定した後、t-ブチルパーオキシイソブチレート（日本油脂（株）製、商品名「パーブチル1B」）6部を添加し、次いで15,000rpmで回転するエバラマイルダー（荏原製作所（株）製、商品名「MDN303V」）を総滞留時間3秒で通過させ、通過した分散液を、インナーノズルを経て、元の攪拌槽内に噴出速度0.5m/sで戻して循環させ、単量体組成物の液滴を造粒した。なお、インナーノズルの先端が攪拌槽中の分散液面下50mmに位置するように調整し、循環回数10回で造粒を行った。エバラマイルダーの周囲には冷却用ジャケットが取り付けられており、約15℃の温度の冷却水を流通させた。前記混合液を供給し、コア用単量体組成物の液滴を造粒した。

【0064】

造粒されたコア用単量体組成物が分散した水酸化マグネシウムコロイド分散液に、四ホウ酸ナトリウム十水和物を1部添加し、攪拌翼を装着した反応器に入れ、85℃の温度で重合反応を開始し、重合転化率がほぼ100％に達した後、前記シェル用重合性単量体の水分散液に水溶性開始剤（和光純薬工業（株）製、商品名「VA-086」）（2,2'-アゾビス（2-メチルーN（2-ヒドロキシエチル）-プロピオンアミド）0.3部を溶解して、水溶性開始剤を含むシェル用重合性単量体の水分散液とし、この水分散液を反応

10

20

30

40

50

器に添加した。重合反応を4時間継続した後、反応を停止し、コアシェル型の着色粒子の水分散液を得た。

【0065】

上述のようにして得られた着色粒子の水分散液を攪拌しながら、硫酸を添加してpHを4以下に調整して酸洗浄を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化して水洗浄を行った。次いで、再度、脱水及び水洗浄を数回繰り返して行い、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて45℃の温度で2昼夜乾燥を行い、体積平均粒径(dv)が7.2μm、粒径分布(dv/dp)が1.18の着色粒子を得た。上述のようにして得られた着色粒子100部に、疎水化度が13%であり、体積平均粒径が0.5μmであり、及びDv50/Dv10が1.49である3Ca₃(PO₄)₂・Ca(OH)₂を0.1部と、疎水化度が65%であり、体積平均粒径が7nmのシリカ(日本アエロジル(株)製、商品名「RX-300」)を0.5部と、疎水化度が64%であり、体積平均粒径が40nmのシリカ(日本アエロジル(株)製、商品名「RX-50」)を2部とを添加し、ヘンシェルミキサーを用いて1,400rpmの回転数で10分間混合し、本発明のトナーを得た。

得られたトナーについて、上述した評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0066】

実施例2及び実施例3

リン酸カルシウムの添加量を、0.2部(実施例2)及び0.3部(実施例3)とした以外は実施例1と同様に操作を行い、本発明のトナーを得た。得られたトナーについて、実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0067】

比較例1

リン酸カルシウムを添加しなかった以外は実施例1と同様に操作を行い、トナーを得た。得られたトナーについて、実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表2に示す。

比較例2

リン酸カルシウムを、疎水化度が0%であり、体積平均粒径が11μmであり、及び小粒径側から起算した体積累計が10%である粒径をDv10とし、同じく50%である粒径をDv50とした場合、Dv10とDv50との比(Dv50/Dv10)が3.5であるリン酸カルシウムとし、添加量を0.3部とした以外は実施例1と同様に操作を行い、トナーを得た。得られたトナーについて、実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表2に示す。

【0068】

【表1】

	実 施 例		
	1	2	3
リン酸カルシウム 0.5 μm	0.1	0.2	0.3
1 μm	—	—	—
1.49 μm	—	—	—
3 μm	—	—	—
11 μm	—	—	—
シリカ 7 nm	0.5	0.5	0.5
シリカ 40nm	2	2	2
トナー特性			
フロー帯電量($\mu\text{C/g}$)	8 2	6 5	5 7
流動性 (%)	8 5	8 8	9 0
画質評価			
N/Nカブリ	○	○	○
L/Lカブリ	○	○	○
H/Hカブリ	○	○	○
転写中抜け	○	○	○

10

【 0 0 6 9 】

【 表 2 】

20

	比 較 例	
	1	2
リン酸カルシウム 0.1 μm	—	—
11 μm	—	0.3
シリカ 7 nm	0.5	0.5
シリカ 40nm	2	2
トナー特性		
フロー帯電量($\mu\text{C/g}$)	9 1	9 0
流動性 (%)	7 0	3 5
画質評価		
N/Nカブリ	○	○
L/Lカブリ	×	×
H/Hカブリ	○	○
転写中抜け	○	△

30

【 0 0 7 0 】

表 1 から明らかなように、本発明のトナーは、流動性に優れ、かぶりが発生せず転写による画像の中抜けのないものであった。これに対し、リン酸カルシウムを含まない比較例 1 のトナーは、H/Hカブリ及び転写中抜けは生じなかったが、N/Nカブリ、L/Lカブリは発生し、流動性は本発明のトナーよりも劣るものであった。また、体積平均粒径の大きいリン酸カルシウムを含む比較例 2 のトナーは、流動性が劣るとともに、カブリ及び転写中抜けが発生した。

40

【 0 0 7 1 】

【 発明の効果 】

以上詳述した通り、外添剤として特定粒径のリン酸カルシウムを含有する本発明のトナーは、トナー特性、特に流動性に優れており、また、本発明のトナーを用いて印字を行えば、カブリが発生せず、かつ転写画像の中抜けのない、良好な画像を形成することができる

50

